

# BEST AVAILABLE COPY

T S6/5

6/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008634068

WPI Acc No: 1991-138098/199119

XRAM Acc No: C91-059798

Flameproofed polyacrylic prodn. - involves heat treating precursor fibre under pressure, useful for carbon fibre mfr.

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 3076822	A	19910402	JP 9061488	A	19900313	199119 B

Priority Applications (No Type Date): JP 89116602 A 19890509; JP 8967153 A 19890317; JP 9061488 A 19900313

Abstract (Basic): JP 3076822 A

Flame-proofed acrylic fibre is produced by heat-treating acrylic precursor fibre under pressurised conditions, pref. under a pressure of 0.05-100 kg/cm<sup>2</sup>-G.

USE/ADVANTAGE - The process is used for prepn. of flame-proofed acrylic fibre which is subsequently carbonised to obtain carbon fibre. By heat-treating under pressure, the flame-proofing time is shortened to 1/2 - 1/20 as compared with that required by conventional normal pressure processes.

In an example, acrylic copolymer (99.0 mol.% acrylonitrile + 1.0 mol.% methacrylic acid) was dissolved in DMSO to prepare 20 wt.% soln. From the soln., undrawn filaments were prepd. by dry-wet spinning process using 30 wt.% cold (2 deg.C) aq. DMSO soln. as the coagulating bath. After washing with water, the filaments were drawn to 4 times of the original length. The filaments were then lubricated with silicone-based oil, and tightened by contact with drying roll heated at 130-160 deg.C. The dried and tightened filaments were further drawn in 4.0 kg/cm<sup>2</sup> steam (draw ratio 3.0) to obtain 2100 d/3000 f tow. The tow was heated in 10 kg/cm<sup>2</sup>-G air at 240-260 deg.C for 10 minutes, maintaining the draw ratio at 1.0, to obtain flame-proofed precursor fibre (density 1.35 g/cm<sup>3</sup>, tensile strength 3.8 g/d). (4pp Dwg.No.0/0)

Title Terms: FLAME; POLYACRYLIC; PRODUCE; HEAT; TREAT; PRECURSOR; FIBRE; PRESSURE; USEFUL; CARBON; FIBRE; MANUFACTURE

Derwent Class: A14; A35; E36; F01; L02

International Patent Class (Additional): D01F-006/18; D01F-009/22

File Segment: CPI

?

# BEST AVAILABLE COPY

XP-002282810

AN - 1991-138098 [19]

A - [001] 014 03- 034 05- 072 074 075 076 077 229 23& 231 236 27& 30& 311  
314 316 32& 332 359 38- 395 398 402 403 409 428 447 481 483 50& 53&  
539 546 551 567 573 59&

AP - JP19900061488 19900313

CPY - TORA

DC - A14 A35 E36 F01 L02

DR - 0274-U 1669-P

FS - CPI

IC - D01F6/18 ; D01F9/22

KS - 0205 0206 0222 0229 0376 0418 1306 1996 2198 2200 2315 2318 2380 2413  
2473 2474 2486 2507 2528 2635 2679 3152 3226 3240

MC - A04-D02B A04-D03B A09-A01 A10-E05B A11-A02A A12-S05R A12-S05T E31-N01  
F01-D02 F01-D09A F01-H05 F03-C03 L02-A04 L02-H04A

M3 - [01] C106 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N153 Q323 Q453 R042; R05086-P

PA - (TORA ) TORAY IND INC

PN - JP3076822 A 19910402 DW199119 000pp

PR - JP19890116602 19890509; JP19890067153 19890317; JP19900061488 19900313

XA - C1991-059798

XIC - D01F-006/18 ; D01F-009/22

AB - J03076822 Flame-proofed acrylic fibre is produced by heat-treating acrylic precursor fibre under pressurised conditions, pref. under a pressure of 0.05-100 kg/cm<sup>2</sup>-G.

- USE/ADVANTAGE - The process is used for prepn. of flame-proofed acrylic fibre which is subsequently carbonised to obtain carbon fibre. By heat-treating under pressure, the flame-proofing time is shortened to 1/2 - 1/20 as compared with that required by conventional normal pressure processes.

- In an example, acrylic copolymer (99.0 mol.% acrylonitrile + 1.0 mol.% methacrylic acid) was dissolved in DMSO to prepare 20 wt.% soln. From the soln., undrawn filaments were prepd. by dry-wet spinning process using 30 wt.% cold (2 deg.C) aq. DMSO soln. as the coagulating bath. After washing with water, the filaments were drawn to 4 times of the original length. The filaments were then lubricated with silicone-based oil, and tightened by contact with drying roll heated at 130-160 deg.C. The dried and tightened filaments were further drawn in 4.0 kg/cm<sup>2</sup> steam (draw ratio 3.0) to obtain 2100 d/3000 f tow. The tow was heated in 10 kg/cm<sup>2</sup>-G air at 240-260 deg.C for 10 minutes, maintaining the draw ratio at 1.0, to obtain flame-proofed precursor fibre (density 1.35 g/cm<sup>3</sup>, tensile strength 3.8 g/d). (4pp Dwg.No.0/0)

CN - R05086-P

IW - FLAME POLYACRYLIC PRODUCE HEAT TREAT PRECURSOR FIBRE PRESSURE USEFUL CARBON FIBRE MANUFACTURE

IKW - FLAME POLYACRYLIC PRODUCE HEAT TREAT PRECURSOR FIBRE PRESSURE USEFUL CARBON FIBRE MANUFACTURE

NC - 001

OPD - 1989-03-17

ORD - 1991-04-02

PAW - (TORA ) TORAY IND INC

TI - Flameproofed acrylic] prodn. - involves heat treating precursor fibre under pressure, useful for carbon fibre mfr.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-076822

(43)Date of publication of application : 02.04.1991

(51)Int.Cl.

D01F 9/22

D01F 6/18

D01F 6/38

(21)Application number : 02-061488

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 13.03.1990

(72)Inventor : MATSUHISA YOJI

WASHIYAMA MASAYOSHI

HIRAMATSU TORU

(30)Priority

Priority number : 64 67153

Priority date : 17.03.1989

Priority country : JP

01116602

09.05.1989

JP

(54) PRODUCTION OF ACRYLIC FIBER PROVIDED WITH FLAME RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain at low cost in high productivity a high-strength, heat-resistant fiber with excellent mechanical properties by providing an acrylic precursor with flame resistance under a pressurized state.

CONSTITUTION: The objective fiber can be obtained by providing an acrylic precursor with flame resistance at 200-300°C under a pressurized state (pref. at a pressure of 0.5-50kg/cm<sup>2</sup>-G).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## 特開平3-76822(2)

できる。

すなわち、本発明方法において、原料繊維であるアクリル繊維（プリカーサー）を構成するアクリル系重合体としては、好ましくは85モル%以上のアクリロニトリルと1.5モル%以下の共重合可能なビニル系モノマとの共重合体を挙げることができる。

この場合のビニル系モノマには、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸およびそれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩および低級アルキルエステル類、アクリルアミドおよびその誘導体、アリスルホン酸、メタリスルホン酸およびそれらの塩類またはアルキルエステル類などがある。

重合法については、従来公知の溶液重合、懸濁重合、乳化重合などを適用することができる。また、紡糸方法には、湿式紡糸法、乾式紡糸法などを採用できるが、機械的強度の高い耐炎化繊維を得るためには、緻密性の高いプリカーサーを選ぶことが望ましく、就中緻密性の高いプリカーサー

ーが得られる乾式紡糸法が好ましい。

緻密性としては、ヨウ素吸着法によるΔ<sub>1</sub>の値が好ましくは40以下、より好ましくは20以下、さらに好ましくは10以下の緻密なプリカーサーがよい。コード係数によるΔ<sub>1</sub>の値が40以下の緻密なプリカーサーを得るための手段としては、紡糸原液ポリマーの高濃度化、紡糸温度および凝固浴の低温化および凝固時の低張力化により凝固系の膨潤度を低く抑え、かつ溶融伸縮時の延伸段数、延伸倍率および延伸温度の最適化により溶融伸縮の膨潤度を低く抑えることが有効である。

プリカーサーの単繊維デニールとしては好ましくは2.0d以下、より好ましくは1.0d以下の細デニールが物性上有利である。

かかるプリカーサーを、加圧された200〜300℃の雰囲気中で加熱し、耐炎化処理を行なう。

処理方式としては、バッチ処理および連続処理のいずれでも良いが、生産性の面から連続処理が好ましい。

加圧する圧力としては、好ましくは0.05〜

100kg/cm<sup>2</sup>、より好ましくは0.5〜50kg/cm<sup>2</sup>程度である。圧力が高いほど耐炎化時間を短縮する効果は大きい、加圧空気の予備加熱あるいはシールが難しいなどの問題がある。特に100kg/cm<sup>2</sup>を超えると連続処理のためのシールが難しいといった問題がある。

このような加圧下での耐炎化により常圧での耐炎化に比べて耐炎化時間を1/2から1/20程度まで短縮することが可能になる。

また、耐炎化の進行とともに圧力を変化させることもでき、徐々に加圧度を上げたり、常圧あるいは減圧での耐炎化と組み合わせることもできる。

加熱雰囲気としては、空気、酸素、二酸化窒素、塩化水素など従来公知の酸化性雰囲気を採用できるが、前半あるいは後半といった一部を窒素などの不活性雰囲気で行なうこともできる。

また、加熱時に定長に対して5%以内の収縮あるいは0〜50%程度の延伸処理を行なうことが物性向上のために好ましい。

耐炎化の進行度としては、密度が好ましくは

1.25g/cm<sup>3</sup>以上、より好ましくは1.30g/cm<sup>3</sup>以上、さらに好ましくは1.35g/cm<sup>3</sup>以上になるまで加熱するのがよい。なお、耐炎化の前半あるいは後半といった耐炎化の一部を常圧で行ない、加圧下での耐炎化と組み合わせることもできる。

また、耐炎化炉方式としては、オープン耐炎化炉、ホットローラー接触耐炎化炉あるいは流動床耐炎化炉などを適用することができ、プリカーサーに応じて選択することが好ましい。

得られた耐炎化繊維はそのまま耐炎性繊維として、防火服、断熱材などに使用することができる。またこの耐炎化繊維をさらに不活性雰囲気中で炭化することによって、機械的強度に優れた炭素繊維が得られる。

炭化程度については1000℃以上、好ましくは1200〜1700℃に設定することが引張強度を高める上で有効である。その際の昇温速度としては、350〜450℃の温度領域での昇温速度を300℃/分以下、好ましくは200℃/分

## BEST AVAILABLE COPY

特開平3-76822(3)

以下とすることが物性上好ましい。また、350～450℃の温度領域において2%以上の延伸を行なうことも物性を向上させる上で有効である。

得られた炭素繊維はさらに2000℃以上の不活性雰囲気中で加熱することによって、機械的物性の高い黒酸化繊維を得ることができる。

## 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

なお、本例中におけるヨウ素吸着法による $\Delta L$ および樹脂含浸ストランド物性は、それぞれ以下の方法により求めた値である。

ヨウ素吸着法による $\Delta L$

繊維長さ5～7cmの乾燥試料を約0.5g精秤し、200mlの共栓付き三角フラスコに採り、これにヨウ素溶液(1:51g, 1,1-ジクロロフェノール10g, 酢酸80gおよびヨウ化カリウム100gを秤量し、1lのメスフラスコに移して水で溶かして定容とする)100mlを加えて、80℃で50分間浸漬しながら吸着処理を行なう。

ヨウ素を吸着した試料を流水中で30分間水洗した後、遠心脱水(2000rpm×1分)してすばやく風乾する。この試料を乾燥した後、ハンター型色差計【カラーマシ(株)製、C8-15型】で明度(L値)を測定する(L<sub>1</sub>)。

一方、ヨウ素の吸着処理を行わない対応の試料を乾燥し、同様に前記ハンター型色差計で明度(L<sub>2</sub>)を測定し、L<sub>1</sub>-L<sub>2</sub>により明度差 $\Delta L$ を求めた。

樹脂含浸ストランド物性

“ベークライト”ER-4221/三フッ化ホウ素モノエチルアミン(BP, MEA)/アセトン=100/3/4部を炭素繊維に含浸し、得られた樹脂含浸ストランドを130℃で30分間加熱して硬化させ、JIS-R-7601に規定する樹脂含浸ストランド試験法に従って測定した値である。

## 実施例1

アクリロニトリル(AN)95、0モル%とメタクリル酸I、0モル%からなる共重合体を用い

た。

なお、得られた耐炭化繊維をさらに引き続いて最高温度1400℃の真空雰囲気中で炭化して炭素繊維を得た。その際の350～450℃の温度領域での昇温速度は300℃/分であった。また350～450℃の温度領域での延伸率は8%であった。得られた炭素繊維は樹脂含浸ストランド物性が強度640kg/cm<sup>2</sup>、弾性率29t/cm<sup>2</sup>と非常に高いものであった。

## 比較例1

実施例1において、240～260℃の空気中での耐炭化圧力を常圧(0kg/cm-G)として、延伸比1.0で連続的に加熱し、密度が1.35g/cm<sup>3</sup>の耐炭化繊維に転換した。所要耐炭化時間は60分であった。すなわち10kg/cm-Gの加圧時に比べて8倍の時間が必要であった。しかも、得られた耐炭化繊維の単糸強度は2.9g/dと低強度であった。

さらに実施例1と同様にして炭化したところ、得られた炭素繊維の樹脂含浸ストランド物性も特

て、濃度が20質量%のジメチルスルホキシド(DMSO)溶液を作製した。この溶液を焼結金属フィルターを用いてろ過した後、温度30℃に調整し、孔径0.12mmφ、ホール数3000の焼結口金を通して一旦空気中に吐出して約5mmの空間を空らせた後、温度2℃、濃度30%のDMSO水溶液中で凝固させた。凝固糸条を水洗後、4段の延伸浴で4倍に延伸しシリコン系薬剤を付与した後、130～160℃に加熱されたローラー表面に接触させて乾燥炭化し、さらに4.0kg/cm<sup>2</sup>の加圧スチーム中で3倍に延伸して単糸強度0.7d、トルゲルデニール2100Dの繊維を得た。得られたアクリル繊維の $\Delta L$ は18であった。

得られた繊維糸を10kg/cm-Gに加圧された240～260℃の空気中で、延伸比1.0で連続的に加熱し、密度が1.35g/cm<sup>3</sup>の耐炭化繊維に転換した。所要耐炭化時間は10分であった。得られた耐炭化繊維の単糸強度は3.8g/dと高く、高強度が要求される用途に最適であっ

BEST AVAILABLE COPY

特開平3-76822(4)

度  $595 \text{ kg/cm}^2$ 、弾性率  $271/\text{cm}^2$  と実施例 1 に比べて低特性であった。

実施例 2～4

実施例 1 において、 $240 \sim 280^\circ\text{C}$  の空気中での耐炭化圧力を表 1 のように変え、延伸比 1.0 で加熱し、密度が  $1.35 \text{ g/cm}^3$  の耐炭化繊維に転換した。得られた耐炭化繊維の特性を表 1 に示す。

さらに得られた耐炭化繊維を実施例 1 と同じ条件で炭化して炭素繊維とした。得られた炭素繊維の特性を表 1 に示す。

(以下空白)

表 1

	耐炭化処理 圧力 $\text{kg/cm}^2$	耐炭化時間 分	耐炭化繊維 炭素強度 $\text{g/d}$	耐炭化繊維特性	
				密度 $\text{kg/cm}^3$	弾性率 $1/\text{cm}^2$
実施例 2	0.5	30	3.5	620	28
実施例 3	2	20	3.7	630	29
実施例 4	30	5	3.9	650	30

#### 〔発明の効果〕

本発明方法により、機械的性質の高いアクリル系耐炭化繊維を生産性良く製造することが可能となり、高強度耐熱性繊維を低コストで生産できる。

特に耐炭化の所要時間を従来の約  $1/2$  から  $1/20$  程度にまで短縮することが可能になる。しかも得られた耐炭化繊維を引き続き炭化することによって機械的性質に優れたアクリル系炭素繊維が得られるといった顕著な効果がある。

特許出願人

東レ株式会社